

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98080

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	L B N	8016-4 J		
C 0 8 K 3/04	K C T	7167-4 J		
5/17	K D G	7167-4 J		
// (C 0 8 L 21/00				
61:06				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-260711

(22)出願日 平成3年(1991)10月8日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 篠田 茂

神奈川県茅ヶ崎市香川872-5

(72)発明者 大尾 雅義

神奈川県平塚市夕陽ヶ丘6-17-205

(72)発明者 石田 英樹

神奈川県平塚市真土2150

(72)発明者 川面 哲司

神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘3-21-1115

(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(54)【発明の名称】 高硬度ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 未加硫時の剛性が低く、かつ、加硫後の弾性率が高い高硬度ゴム組成物を提供すること。

【構成】 本発明の高硬度ゴム組成物は、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの1種又は2種以上からなるゴム分100重量部に対し、50~70重量部の平均粒子径が40mμ以下のカーボンブラックと5~20重量部のノボラック型変性フェノール系樹脂と0.5~2重量部のヘキサメチレンテトラミンと5~20重量部の粘度20000~50000cpsの重合カダノールを配合してなる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの1種又は2種以上からなるゴム分100重量部に対し、50～70重量部の平均粒子径が40 μ m以下のカーボンブラックと5～20重量部のノボラック型変性フェノール系樹脂と0.5～2重量部のヘキサメチレンテトラミンと5～20重量部の粘度20000～50000cpsの重合カーダノールを配合してなる高硬度ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、未加硫時の剛性が低い加硫後の動的弾性率が高いため、タイヤ成型作業性に優れている高硬度ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、タイヤのビードフィラー等には硬度の高いゴム組成物が用いられている。そして、ゴム組成物の動的弾性率（以下、弾性率という）を増大させて硬度を高めるために、ゴムにカーボンブラック、硫黄、熱硬化性樹脂等の配合剤を多量に配合している。たしかに、ゴムにカーボンブラックを多量配合することでゴム組成物の弾性率を高めることは可能ではあるが、このゴム組成物は加工工程中におけるゴムのまとまり、バンパリーミキサーの電力負荷の増大、ロール上での捲き付き状態が極めて悪く、実用に供し難いものである。また、硫黄を多量に配合することでゴムの弾性率を高めることが行なわれているが、このゴム組成物は高硫黄配合のために押出時に硫黄のブルームが激しく、このためタイヤ成型作業性を困難にさせたり、製品の歩留りを低下させる等により好ましくない。そこで、近年は、硫黄の多量配合を避け、かつカーボンブラックの配合量を実用に供し得る程度に抑えながらゴムの弾性率を増大させる手段としてノボラック型フェノール系樹脂やノボラック型変性フェノール系樹脂等の熱硬化性樹脂を多量配合する例が多くなっている。

【0003】しかしながら、上述のような熱硬化性樹脂とカーボンブラックを併用配合したゴム組成物は、混合加工性については混合時の発熱により熱硬化性樹脂が軟化することによって、ある程度緩和されるものの、室温時の未加硫ゴムの剛性が高く、タイヤの成型作業性が非常に悪いという欠点がある。したがって、ゴムの本質である着着能力がなくなることと相俟って、押出物の貼り合せ、折り曲げ作業性が著しく損われるものとなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情にかんがみなされたもので、未加硫時の剛性が低いのでタイヤ成型作業性に優れると共に、加硫後の弾性率が高く、ビードフィラー用として好適な高硬度ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の高硬度ゴム組成物は、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの1種又は2種以上からなるゴム分100重量部に対し、50～70重量部の平均粒子径が40 μ m以下のカーボンブラックと5～20重量部のノボラック型変性フェノール系樹脂と0.5～2重量部のヘキサメチレンテトラミンと5～20重量部の粘度20000～50000cpsの重合カーダノールを配合してなることを特徴とする。

10 【0006】以下、本発明の構成につき詳しく説明する。

(1) ゴム分。

天然ゴム（NR）、ポリイソブレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）の1種又は2種以上からなる。これらのゴムは、公知のものでよい。

【0007】(2) カーボンブラック。

平均粒子径が40 μ m以下のものであって、例えば、SAF、ISAF、I-ISAF、CF、SCF、HAFなどのいわゆるハードカーボンである。また、カーボンブラックの粒子径については、粒子径40 μ mを超えるものを前記のカーボンブラックに混合して使用してもよく、使用するカーボンブラックの総平均粒子径が40 μ m以下になるように配合すれば本発明の目的は達せられる。平均粒子径が40 μ m超の場合には、充分な弾性率を得ることが困難になる。

【0008】カーボンブラックは、ゴム分100重量部に対して50～70重量部配合することを要する。50重量部未満ではゴム組成物の動的弾性率が十分に出ず、一方、70重量部を超えるとゴムの加工性が悪くなり、実用に供し得なくなる。

(3) ノボラック型変性フェノール系樹脂。

本発明において用いるノボラック型変性フェノール系樹脂としては、ロジンオイル、トールオイル、カシューオイル、リノール酸、オレイン酸、リノレイン酸等のオイルで変性したノボラック型フェノール系樹脂、またはキシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素で変性したノボラック型フェノール系樹脂、およびニトリルゴム等のゴムで変性したノボラック型フェノール系樹脂が挙げられる。

【0009】この樹脂の配合量はゴム分100重量部に対して5～20重量部であることが必要である。5重量部未満では動的弾性率が低くなり、一方、20重量部を超えると混合加工性がわるくなる。

(4) ヘキサメチレンテトラミン。

一般の市販品を用いればよい。このヘキサメチレンテトラミンの配合量は、ゴム分100重量部に対して0.5～2重量部である。

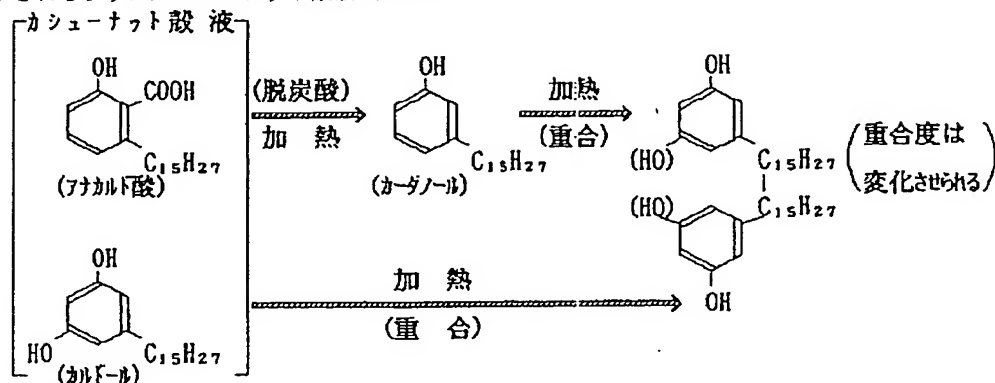
【0010】ヘキサメチレンテトラミンの配合量は、ノボラック型変性フェノール系樹脂の配合量に対し、ほぼ

3

10:1の割合となるようにする。

(5) 重合カーダノール。

下記式に示されるようにカシューナット殻液（カシュー＊



本発明においては、粘度 20000～50000cpsの重合カーダノールを使用する。粘度が20000cps未満では加硫後の弾性率の向上が十分には期待できない。粘度が50000cps超では未加硫時のゴム組成物の粘度が高くなりすぎて加工性を低下させてしまう。

【0012】本発明で用いる重合カーダノールの配合量は、ゴム分100重量部に対して5～20重量部である。5重量部未満では未加硫時の軟化効果が低く、20重量部を超えると未加硫時にブリードして加工困難となる。

(6) このようにしてなる本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫促進剤等の他の配合剤を適宜配合してもよい。

【0013】

【実施例】下記表1に示される配合内容（重量部）で各成分を混合した。この混合は、B型バンパリーミキサー

＊オイル）を加熱重合させて得られる公知のものである。

【0011】

（容量1.7L）で通常どおり混練りを実施することにより行ない、得られた各種ゴム組成物を160℃で15分間プレス加硫して厚さ2mmの加硫ゴムシートを作成した。

【0014】このゴムシートを用いて、動的弾性率については岩本製作所製粘弾性スペクトロメータで、長さ20mm、幅5mmの短冊状サンプルに初期歪5%伸長させた状態で周波数20Hz、動歪2%の条件下（室温）で測定した。未加硫ゴム組成物の剛性の指標としては、そのムーニー粘度ML₁₊₄（100℃）をJISに準じて測定することによった。ムーニー粘度が高い方が未加硫時の剛性が高い。表面ブリードについては、未加硫ゴム組成物をロールにてシート出した後、2日間経過した時点での表面の変色を目視することによった。これらの結果を表1に示す。

【0015】

表 1

	比較ゴム 組成物 1	比較ゴム 組成物 2	比較ゴム 組成物 3	比較ゴム 組成物 4	本発明ゴム 組成物 1	比較ゴム 組成物 5
天然ゴム	70	70	70	70	70	70
スチレン-ブタジエン共重合体ゴム	30	30	30	30	30	30
亜鉛華	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
カシュー変性クレゾール樹脂 ¹⁾	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
HAFカーボン (粒子径26~30 μ)	60	60	60	60	60	60
カシューオイル		15				
カーダノール (粘度 56cps)			15	15	15	25
重合カーダノール (粘度 4000cps)						5.5
重合カーダノール (粘度 37000cps)						5.5
イオウ	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
加硫促進剤 ²⁾	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ヘキサメチレンテトラミン	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
ムーニー粘度 ML ₁₊₁ (100°C)	85.4	52.0	55.2	63.2	69.2	64.3
JIS硬度 (25°C) (JISA)	92	93	93	94	96	96
動的弾性率 (20°C、MPa)	59.2	55.3	40.5	51.9	84.8	88.4
表面ブリード	無	無	無	無	無	有

注) 1) クレゾール70重量%、カシューオイル30重量%の割合で変性したノボラック型クレゾール樹脂。
2) N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド。

- ① カーダノール (カシューシエルオイル蒸留品)
Sample No. 8911 56cps (@25°C)
② 重合カーダノール (低粘度品)
Sample No. 8898 4,100cps (@25°C)
③ 重合カーダノール (高粘度品)
Sample No. 8899 37,000cps (@25°C)
表1から明らかなように、本発明ゴム組成物は、ムーニー粘度、JIS硬度、および動的弾性率のいずれにおいて

も優れていることが判る。したがって、本発明のゴム組成物は、未加硫時の剛性が低く、加硫後の弾性率が高い。

【0016】

【発明の効果】以上説明したように本発明ゴム組成物は、加硫後は超硬質でありながら未加硫時の剛性が低いのでタイヤの成型作業性が著しく改善されるためタイヤの成型生産性の向上に大いに寄与することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 8 L 93:00)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所